

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-067797

(43)Date of publication of application : 11.03.1997

(51)Int.Cl.

D21H 21/36
A01N 25/12
A01N 25/34
B01F 17/00
D06M 23/08
D21H 17/20

(21)Application number : 07-258053

(71)Applicant : DAIWA KAGAKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 31.08.1995

(72)Inventor : SUYAMA TOMIYOSHI
TSURUOKA MASAFUMI
MINEMURA KIMIE

(54) PAPER PRODUCT HAVING ANTIBACTERIAL AND ANTIFUNGAL PROPERTY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a paper product effective for preventing the generation of bacteria and fungi to prevent nosocomial infection by externally or internally adding an antibacterial and antifungal agent to a paper.

SOLUTION: This antibacterial antifungal paper is produced by adding an antibacterial and antifungal agent such as didecyl dimethyl ammonium chloride in the form of an aqueous solution, and emulsion, an aqueous dispersion of fine particles or supported on an inorganic or organic particle to a slurry of a natural fiber and/or a synthetic fiber pulp and making a paper from the pulp slurry or by externally or internally adding the agent to the produced Japanese paper, ordinary paper or paper board after mixing the agent to printing ink, coating material, pigment, dye, surface-strengthening agent, adhesive water-repellent, etc.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The paper product which has the antibacterial mildewproof ones which comes to carry out drugs processing of water dilution or the macromolecule water solution with spreading, sinking in, and a spray method at internal or the Japanese paper which carried out paper making, western paper, and the paper board as it is at pulp dispersion liquid for the support according an anti-fungus and mildewproofing agent to the moisture powder of the shape of a water solution, an emulsion, or a particle or inorganic, and an organic porosity particle for the paper product which consists of a natural fiber and/or a synthetic fiber.

[Claim 2] The paper product which has the antibacterial mildewproof one according to claim 1 processed on the front face of addition or paper to pulp dispersion liquid after mixing an anti-fungus and mildewproofing agent in printing ink, a coating, a pigment, a color, the surface reinforcement of paper or adhesives, and water repellent.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] By processing an anti-fungus and mildewproofing agent for the paper product milled using a natural fiber and/or synthetic ****, this invention is under the environment which can grow bacteria or mold, prevents the damage according a paper product to these microorganisms over a long period of time, and relates to preventing discoloration of the environmental pollution by the microorganism, and a paper product, coloring, embrittlement, etc. Furthermore, it is the antibacterial mildewproof paper product which processes the drugs which added an emulsion or the underwater dispersant of a particle, and porosity matter support for the anti-fungus and mildewproofing agent in water dilution or a macromolecule water solution as it was as an approach of processing on paper in detail with spreading, sinking in, a spray, etc. in pulp dispersion liquid at addition or the perfect paper which carried out paper making, and is obtained.

[0002] It is in the environment where process for paper products, such as a clinical recording use in a hospital, an envelope for drug, a paper diaper, and tissue paper, and an ensembles life, such as prevention or a school of a hospital infection, is perform by development of the pile microorganism compound which has the control effect which was excellent also to the hospital infection of MRSA (methicillin resistant Staphylococcus aureus) which has be a problem in the hospital especially recently, and is in prevent infection and spread of these disease germs.

[0003]

[Description of the Prior Art] Although processing the anti-fungus and mildewproofing agent which makes an organic compound a subject for a paper product was partly performed also from the former, since what was developed as industrial use or an object for agriculture was used, the safety aspect to men and beasts was not enough as the anti-fungus and mildewproofing agent used. Since it was such, development of the safe compound which antibacterial treatment is performed in the paper product broadly used as the thing asked for the wrapping it is also considered to be that food contacts directly, such as wrapping and a carton box, or safety equivalent to it or a hospital and the object for general office work, and home use, and is satisfactory was demanded from every direction. As conditions desired from the above relation as an anti-fungus and mildewproofing agent processed for these paper products, they are the following matters.

[0004] (1) Even if the used anti-fungus and mildewproofing agent contacts metaphor food, the toxicity to men and beasts is excellent in low safety.

(2) While demonstrating effectiveness with the amount sufficient in a minute amount of the anti-fungus and mildewproofing agent used, the effect should have durability, there needs to be little resolvability by the conditions in use [, such as heat, ultraviolet rays, air, and moisture,], and the effect be stable for a long period of time.

(3) There needs to be no possibility that the paper product which used the anti-fungus and mildewproofing agent may cause prolonged coloring, discoloration, or embrittlement.

(4) Reuse of the maculature of the paper product which used the anti-fungus and mildewproofing agent, or used paper be possible. Moreover, when you incinerate such papers, there needs to be

no generating of harmful gas and stinkdamp. *** is raised. However, although to fill these requests is made into the very difficult thing as the present condition, the ***** need is in this request.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As for the anti-fungus and mildewproofing agent developed for this purpose, many compounds are raised from the former. Having considered the safety to inorganic [of these / many], and the body of an organic compound, it was not necessarily able to be said that it was enough. Although the zeolite etc. was made to support an inorganic silver compound and particle silver as one [excellent in safety] of the compounds, application is tried, but if the effectiveness is seen, although a certain amount of effectiveness will be seen to bacteria, it molds, and by the time effect is comparatively low and it fully demonstrates the effectiveness also seen from a price side to yeast, it will not result. Moreover, discoloration by light is also made into the fault.

[0006] In addition, although 4-(2-benzimidazolyl) thiazole of the thiazole system compound excellent in 2, 4, 4' - TORIKURORO -2'-hydro oxy-diphenyl ether, or mildewproof was developed as a compound excellent in disinfectant and it was applied to all fields, they are not the stability of a compound and discoloration, and the compound that can not necessarily be satisfied in toxic relation.

[0007] There are many dangers that bacteria and mold will occur for a paper product, unexpectedly. For example, mold occurs during storage of an important document and books. Food, clothing, etc. are put into a carton box, mold occurs during transportation or storage, and it may stop moreover, being equal to use. It is also a rotten factor according to generating of blue mold from fruits especially.

[0008] Although these main causes are considered to be the bacteria and mold adhering to contents, it is considered that the microorganism adhering to the wrapping or the carton box currently used for package relation and the climatic condition are also greatly related. In addition, food, such as fishes, greenstuff, fruits, and dried foods, suffers putrefaction and mold damage in many cases. Thus, if it thinks, it will be thought by processing of an anti-fungus and mildewproofing agent in which it excelled in the paper product with which such damage is also used for the package of wrapping, a carton box, etc. at safety that prevention of a certain amount of damage is possible.

[0009]

[Means for Solving the Problem] With one kind of anti-microorganism compound, it is very difficult to search for sufficient depressor effect over bacteria and mold, and yeast at large. For example, in the benzalkonium chloride system germicide which is a cationic surface active agent with which the bactericidal effect is accepted, although it has the effectiveness which was excellent to bacteria, it is not enough for mold and yeast. On the other hand, about a benzimidazole system antifungal agent, even when the effectiveness over mold is enough, the effectiveness does not attain to bacteria. Moreover, the method of expecting two kinds or the synergistic effect by combination of the compound beyond it for the purpose which raises the effectiveness is also considered. However, although they should just all work to a plus side, it must also consider that it is subtracted under the degradation and chemical and physical effect by combination evasion.

[0010] this invention persons receive synthetic microorganisms, such as bacteria, mold, and a yeast fungus, from the above viewpoints. It has enough antimicrobial spectra and antimicrobial activity can be demonstrated broadly. Moreover The anti-fungus and mildewproofing agent which the stability of a compound and an antibacterial effect durability-others[prolonged]-used for the first condition the low toxicity to men and beasts Heat, As a result of repeating research wholeheartedly about that from which the antibacterial mildewproofing effectiveness of having applied and excelled in the discovery and paper of a compound which do not produce the harmful matter by change of environments, such as oxidation with ultraviolet rays and air, is acquired, this invention was completed by application of the following compounds.

[0011] As for the quarternary ammonium salt known as a surface active agent, a benzalkonium chloride and benzethonium chloride are ****(ed) by the Japanese pharmacopoeia as a

sterilization disinfectant. In addition, although compounds, such as cetyl pyridinium chloride and alkyl trimethylammonium chloride, are used, the thing of C8-C18 excels [carbon number / of an alkyl group / of one piece] in disinfectant. However, the problem is left behind to the effect over mildewproof.

[0012] However, it is the unique compound which has the effect only the JIDESHIRU dimethylammonium chloride which has two decyl groups excelled [effect] in the long-chain alkyl group used for this invention to wide range microorganisms, such as various mold besides disinfectant, wood-destroying fungi, and a yeast fungus, unlike other quarternary ammonium salt. Since especially JIDESHIRU dimethylammonium chloride has antibacterial [strong against the mold and the decay bacillus which are generated in wood], strong antibacterial mildewproof one is expectable also to the bacteria generated on pulp or paper, and mold. The amount used is 10 - 200 mg/m² to a paper product.

[0013] A large number are developed also for the organic iodine system compound. Although they had many strong things of sterilization disinfection nature and the history was also old, the application was chiefly used as an object for physic. For example, although various kinds of compounds, such as an iodine form, 4 iodation ethylene, a 2 iodation hexamethylenetetramine, a 2 iodation-P-phenol sulfonic acid potassium, iodine Timor, a 4 iodation pyrrole, and a 4 iodation carbazole, are used, there is a problem of discoloration under preservation made into the fault of an iodine system compound.

[0014] Diiodomethyl-P-trimethyl sulfone and a 3-iodine-2-propynyl-N-butyl carver mate have an antibacterial mildewproofing effect to bacteria and mold in these iodine system compounds. And the property stable for a long period of time was applied to the paper product, and the effect was accepted.

[0015] The operation for diiodomethyl-P-trimethyl sulfone and a 3-iodine-2-propynyl-N-butyl carver mate's paper product is added to a pulp slurry, and outstanding perfect paper mildewproof [antibacterial] is obtained by using an addition 0.01 to 0.2% to pulp.

[0016] Although it is the imidazole which exists two nitrogen with 5 membered-ring compounds, there is a thing excellent in antibacterial mildewproof one in this derivative especially. These rings are considered so that unique behavior may be shown to a microorganism. Moreover, there is a compound excellent in mildewproof in the derivative of the Benz imidazole which an imidazole ring and the benzene ring condensed. this invention persons were taken as the paper product which applies the methoxycarbonylamino benzimidazole with an imidazole system antibacterial mildewproofing compound, and has antibacterial mildewproof one. The amount used to pulp adds 0.05 - 2.0%.

[0017] A polyhexamethylene BIGUANAIDO hydrochloride is a compound which has the antibacterial mildewproof one excellent in the water-soluble giant-molecule cationic compound. Per [1.0g-4.0g] paper product m² are diluted and applied 10 times with water. Antibacterial acts effective in control, gram positive, and gram negative of MRSA (methicillin resistant Staphylococcus aureus).

[0018] Although a thing applicable as antibacterial mildewproofing paper by this invention is applicable to many and unspecified things, especially, as hospital infection prevention in a hospital, as cures against prevention of infection, such as MRSA, and Escherichia coli, Pseudomonas aeruginosa, it applies to the office supplies a clinical recording form, a powder paper, an envelope for drug, and at large which are used in Innai, the disposable diaper which a patient uses, a paper sheet, tissue paper, a napkin, etc., and the effectiveness about MRSA can be expected.

[0019] As other printing western paper, an account book, a security, a copy, a postcard, etc. as drawing paper water Watercolor painting western paper, In drawing paper, a chart and a map paper, and a package form, kraft paper, a roll sheet, In what absorbs a rust-proofing form, a fruits form, and water, toilet paper, paper towels, With a tissue, cellulose wadding, and the electrical machinery insulating paper, wire covering paper, tissue paper, insulating pasteboard, etc. can consider wide range application, such as tracing paper and photograph wrapping, as the object for covers, encaustic paper, wallpaper, fusuma paper, and others by ornament relation.

[0020] As application to paper board relation, a manila board, a white ball and a straw board, a

color board, a base paper for building material, a paper tube, pasteboard, etc. are applicable to a seedling raising box, a seedling raising pot, etc. which have an antibacterial mildewproofing effect as an object for agriculture with the liner of a liner and corrugating medium, a green sand core, and a white board.

[0021] The art to the paper product of the anti-fungus and mildewproofing agent used for the antibacterial mildewproof paper product by this invention processes the emulsion by the organic solvent besides a water solution and a water dispersion, and the surface active agent by approaches, such as spreading, a coat, a spray, and sinking in, after adding to binders, such as remaining as it is or a PVA solution, a latex, and synthetic-resin dispersion liquid. Moreover, after making inorganic support or starch, such as porosity beforehand ceramics, a zeolite, a submicron particle zinc oxide, and a calcium carbonate, etc. support an anti-fungus and mildewproofing agent, it can be used as various drugs.

[0022] in addition, after looking like [printing ink, a coating, a pigment, the surface reinforcement of paper or adhesives, water repellent, etc.] an anti-fungus and mildewproofing agent and mixing, it can give antibacterial mildewproof one by processing on the front face of paper.

[0023] For the antibacterial mildewproof paper product of this invention, various kinds of additives, for example, an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, an inorganic system bulking agent, an insecticide, a repellent, a fatty-acid system wax, polyethylene wax, an antistatic agent, an organic pigment, an inorganic pigment, a coloring agent, flavors, and a surfactant can be further used together if needed.

[0024]

[Function] This invention is under the environment by processing an anti-fungus and mildewproofing agent for the paper product by nature and the synthetic fiber which can generate bacteria or mold, growth of bacteria mold can be prevented for a long period of time, and discoloration resulting from a microorganism, coloring, embrittlement, etc. can be prevented. Moreover, there is also a compound which has the depressor effect which was excellent in the hospital infection in a hospital to MRSA (methicillin resistant Staphylococcus aureus) which has been a problem. Moreover, the food stored in the wrapping which performed this processing, the carton, and the carton box, greenstuff, fruits, fishes, etc. can be protected from a fixed period and a microorganism.

[0025]

[Example] Next, an example, the example of a comparison, and the example of a trial by these explain this invention concretely. However, these are for instantiation and the range of invention is not restricted by these.

Example 1 [0026] The antibacterial effect trial of the paper which added and carried out paper making of the 10.0 % of the weight (weight % shows all %s henceforth) of the polyhexamethylene BIGUANIDO hydrochlorides to pulp dispersion liquid, and manufactured them to them as an antimicrobial agent was performed.

1% water dispersion of a test-method napkin paper (pulp raw material) — polyhexamethylene BIGUANIDO hydrochloride liquid — pulp — receiving — 0.3%, 0.5%, 1.0%, and addressing to 2.0% — after each adding, paper making was carried out with the TAPPI paper-making testing machine, respectively so that it might be set to the basis weight of 40g/m². The antibacterial effect trial to the Escherichia coli and Staphylococcus aureus of a napkin paper which carried out paper making was performed. In addition, the drugs additive-free trial was performed to coincidence as contrast. A result is shown in Table 1.

[0027]

[Table 1]

抗菌効力試験

結果

抗菌剤	添加量%	大腸菌	黄色ブドウ球菌
ポリヘキサメチレンピダナイド塩	2.0	あり	あり
"	1.5	あり	あり
"	0.5	あり	あり
"	0.3	あり	あり
"	無添加	なし	なし

[0028] The antibacterial effect trial which used per [2.0g, 1.5g, 1.0g, 0.7g, and 0.5g] m² as the water solution 10%, and carried out coating of the JIDESHIRU dimethylammonium chloride 50% liquid to the front face of file stencil paper as example 2 (No.1) anti-fungus and mildewproofing agent and which receives as Escherichia coli and Staphylococcus aureus, and mold as bacteria was performed. In addition, the drugs additive-free trial was performed to coincidence as contrast. A result is shown in Table 2.

[0029]

[Table 2]

抗菌効力試験

結果

抗菌防カビ剤	塗布量(g/m ²)	大腸菌	黄色ブドウ球菌	黒カビ
ジデシルジメチルアンモニウムクロライド	2.0g	あり	あり	3-2
"	1.5g	あり	あり	3-1
"	1.0g	あり	あり	3-1
"	0.7g	あり	あり	3-0
"	0.5g	なし	あり	2
"	無添加	なし	なし	1

[0030] Test-method [antibacterial] antibacterial test method: JIS L-1902 It is based on the halo method.

The strain yellow grape bacillus with which the trial was presented: Staphylococcus aureus 209P size Intestines Bacillus: Escherichia coli 0-16 [0031] The mildewproofing test-method resistance-to-mildew trial (JIS Z-2911) performed.

strain black with which the trial was presented Mosquito BI: -- Aspergillus niger the case where a rejection band is further seen for resistance to mildew by display 3 around a sample in this table although the method of presentation of ATCC6275 test result is shown below -- the magnitude of that rejection band -- mm -- it displays on right-hand side with a number.

[0032]

試験結果の表示方法

カビ抵抗性表示	カビの発育状態
3	試料に接種したカビの発育が認められない
2	試料に接種したカビの発育面積が試料の1/3を超えない
1	試料に接種したカビの発育面積が試料の1/3を超える

[0033] (No.2) The effect comparative study to the mold of this invention quarternary ammonium salt and the example quarternary ammonium salt of a comparison was performed. A test condition is the same as that of No.1 of an example 2, and each drugs are 50%. The coating of the 1g per two was diluted and increased 10 times 1m of paper boards as liquid. The drugs offered as a sample are shown in Table 3 and a test result is shown in Table 4.

[0034]

[Table 3]

薬	剤	化 合 物 名
本発明第4級アンモニウム塩		ジ-デシル-ジメチル-アンモニウムクロライド
比較例第4級アンモニウム塩 (A)		セチル-ジメチル-ベンジル-アンモニウムクロライド
"	(B)	ドデシル-トリメチル-アンモニウムクロライド
"	(C)	ラウリル-ジメチル-アンモニウムクロライド
"	(D)	ラウリル-トリメチル-アンモニウムクロライド

[0035]

[Table 4]

薬	剤	黒かび	青かび
本発明品		3-1	3-2
比較例 (A)		1	2
比較例 (B)		1	1
比較例 (C)		1	1
比較例 (D)		1	1

(註) 試験に供したカビ

黒カビ: *Aspergillus niger* FERM s-1青カビ: *Penicillium citrinum* FERM s-5

[0036] 10.0% of each of diiodomethyl-P-trimethyl sulfone and a 3-iodine-2-propenyl-N-butyl carver mate was added to 90.0% of cornstarch as a manufacture approach anti-fungus and mildewproofing agent of the paper board for seedling raising boxes which has example 3 antibacterial mildewproof one, and it often mixed with the mortar, and considered as uniform pharmaceutical preparation. these fine particles -- pulp -- receiving -- 0.3%, 0.5%, 1.0%, and addressing to 2.0% -- after each adding, paper making was carried out with the TAPPI paper-making testing machine, respectively so that it might become basis-weight 100 g/m². The antibacterial effect trial of as opposed to [as opposed to / as bacteria / a black mold list] the mixed mold for fiber (four-sort mixing of the mold bacillus used for JIS Z 2911) as *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*, and a mold strain was performed to this seedling raising box form. The drugs additive-free trial was performed to coincidence as contrast. A result is shown in Table 5.

[0037] The paper-making approach handmade sheet machine paper-making trial by the handmade sheet machine (JIS P 8209)

Paper-making conditions: PA RU PU: Corrugated paper used paper (L/N-KP:80/20)

** Water whenever: -- 400ml tsubo amount: -- 100 g/m² pulp-density: -- 4%→ paper-making pulp density: -- 0.25% ** **: -- dryer: -- 110 degree-Cx 3 minutes cure: -- after leaving the sheet after 105 degree-Cx 3-minute KYUA for 24 hours in the thermostatic chamber of the temperature of 23**1 degree C, and 55 - 60% of humidity, it was made into the sample for a trial.

[0038]

[Table 5]

抗菌防カビ剤	添加量%	大腸菌	麹菌	黒カビ	繊維用混合カビ
薬剤A	2.0	あり	あり	3-7	3-8
"	1.5	あり	あり	3-4	3-5
"	1.0	あり	あり	3-2	3-1
"	0.5	あり	あり	3-0	3-0
"	無添加	なし	なし	1	1
薬剤B	2.0	あり	あり	3-6	3-4
"	1.5	あり	あり	3-3	3-2
"	1.0	あり	あり	3-1	3-0
"	0.5	あり	あり	3-0	3-0
"	無添加	なし	なし	1	1

(註) 薬剤A : ジョードメチル-P-トリメチルスルフォン

薬剤B : 3-ヨード-2-プロペニル-N-ブチルカーバメート

[0039] After dissolving methoxycarbonylamino benzimidazole 10g in 80g ethyl alcohol as example 4 antifungal agent, 17g dodecylbenzenesulfonic acid may be added, and it agitates, and dissolves completely. Then, as an emulsifier, 3g was added and the ten mol addition product of nonyl phenol ethyleneoxides was made into the antifungal agent. After carrying out coating of per [2.0g, 1.5g, 1.0g, 0.7g, and 0.5g] m² for 10% moisture powder of these drugs to the front face of file stencil paper, the antibacterial mildewproofing effect trial to Staphylococcus aureus and blue mold was performed as bacteria. In addition, the drugs additive-free trial was performed to coincidence as contrast. A result is shown in Table 6.

[0040]

[Table 6]

薬剤濃度 (g/m ²)	黄色ブドウ球菌	黒カビ
2.0 g	あり	3-6
1.5 g	あり	3-4
1.0 g	あり	3-1
0.5 g	なし	3-0
無添加	なし	1

[0041]

[Effect of the Invention] After adding the support moisture powder according an anti-fungus and mildewproofing agent to the moisture powder of the original object of the shape of a water solution, an emulsion, or a particle, or a porosity particle for the paper product by the natural fiber and the synthetic fiber at water or a high polymer water solution, in the generating environment of a microorganism, generating of bacteria, mold, yeast, etc. can be prevented by processing a drug solution with spreading, sinking in, a spray, etc. after addition or paper making to pulp dispersion liquid. It applies to many paper products used in a hospital as the prevention approach of MRSA (methicillin resistant Staphylococcus aureus) which has been a problem by the hospital infection in a hospital by this, and the effectiveness is promising. Moreover, it is possible to, prevent coloring by the microorganism of a paper product, discoloration, embrittlement, etc. in addition to this, and to protect the quality of paper for a long period of time. This drugs processing is processed on the front face of paper after adding drugs to printing ink, a coating, a pigment, color liquid, the surface reinforcement of paper or adhesives, and water repellent.

[Translation done.]

7014 - 6768

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-67797

(43) 公開日 平成9年(1997) 3月11日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 2 1 H 21/36			D 2 1 H 5/22	D
A 0 1 N 25/12			A 0 1 N 25/12	
			25/34	A
B 0 1 F 17/00			B 0 1 F 17/00	
D 0 6 M 23/08			D 0 6 M 23/08	

審査請求 未請求 請求項の数 2 書面 (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-258053

(22) 出願日 平成7年(1995) 8月31日

(71) 出願人 000208260

大和化学工業株式会社

大阪府大阪市東淀川区上新庄3丁目1番11号

(72) 発明者 陶山 富義

千葉県船橋市二和西1丁目9番1号の301

(72) 発明者 鶴岡 理文

千葉県市川市南八幡1丁目4番4号

(72) 発明者 峯村 希実エ

東京都江東区枝川1丁目15番9号木場南ハイツ238号

(54) 【発明の名称】 抗菌防カビ性を有する紙製品

(57) 【要約】

【目的】 天然繊維または／および合成繊維よりなる紙製品に抗菌防カビ剤を処理することによって、細菌またはカビ類の発生可能な環境下において、紙製品を長期にわたって、それら微生物による被害を阻止し、微生物による環境汚染および紙質の変色、着色、脆化などを防止する。特に最近病院において問題になっているMRSA (メチシリン耐性黄色ブドウ球菌) の院内感染に対しても優れた抑制効果を有している抗微生物化合物の開発によって、これらの要望を満たすことが可能になった。

【構成】 抗菌防カビ剤としてベンズイソチアゾロン-3-オンまたは、そのナトリウム塩、アンモニウム塩、脂肪族低級アミン塩またはポリヘキサメチレンピグアナイド塩酸塩、n-ジデシルジメチルアンモニウムクロライド、ジヨード-2-トリメチルスルホン、3-ヨード-2-プロペニル-N-ブチルカーバメート、メトキシカルボニルアミノベンツイミダゾールの1種または2種以上を用い、水分散あるいは水溶液、エマルジョンあるいは高分子水溶液に加えて使用する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 天然繊維および／または合成繊維よりなる紙製品に抗菌防カビ剤を水溶液、エマルジョンまたは微粒子状の水分散剤あるいは無機、有機多孔質微粒子による担持体を、そのまま水希釈あるいは高分子水溶液をパルプ分散液に内添、または抄紙した和紙、洋紙、板紙に塗布、含浸、スプレー法により薬剤処理してなる抗菌防カビ性を有する紙製品。

【請求項 2】 抗菌防カビ剤を印刷インキ、塗料、顔料、染料または紙の表面強化剤あるいは接着剤、撥水剤に混入した後、パルプ分散液に添加または紙の表面に処理する請求項 1 記載の抗菌防カビ性を有する紙製品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、天然繊維および／または合成繊維を用いて抄造された紙製品に抗菌防カビ剤を処理することにより細菌またはカビ類の発育可能な環境下において、紙製品を長期にわたって、それら微生物による被害を阻止し、微生物による環境汚染および紙製品の変色、着色、脆化等を防止することに関する。更に詳しくは、紙に処理する方法として抗菌防カビ剤をエマルジョンまたは微粒子の水中分散剤、多孔質物質担持体を、そのまま水希釈あるいは高分子水溶液に添加した薬剤を、パルプ分散液中に添加または抄紙した成紙に塗布、含浸、スプレーなどによって処理して得られる抗菌防カビ性紙製品。

【0002】 特に、最近病院において問題になっている MRSA（メチシリン耐性黄色ブドウ球菌）の院内感染に対しても優れた抑制効力を有している抗微生物化合物の開発によって病院内で使用されるカルテ、薬袋、紙オムツ、ティッシュペーパーなどの紙製品に処理して院内感染の防止または、学校など集団生活を行う環境において、これら病原菌の感染および蔓延を防止することにある。

【0003】

【従来の技術】 紙製品に、有機化合物を主体とする抗菌防カビ剤を処理することは従来からも一部で行われていたが、使用される抗菌防カビ剤は、工業用または農業用として開発されたものが用いられているために人畜に対する安全面で十分なものではなかった。このようなことから食品が直接接触することも考えられる包装紙、ダンボール箱などの包装材料やそれと同等の安全性が求められるもの、あるいは病院や一般事務用、家庭用として広範囲に使用される紙製品において抗菌加工が施されて問題のない安全な化合物の開発が各方面から要望されていた。以上のような関係から、これらの紙製品に処理する抗菌防カビ剤として望まれる条件としては、次のような事項である。

【0004】 (1) 使用した抗菌防カビ剤が、例えば食品に接触しても、人畜に対する毒性が低い安全性に優

たものであること。

(2) 抗菌防カビ剤の使用量が微量で十分な効果を発揮すると共に、その効力が持続性を有し、熱、紫外線、空気、湿気など使用中の条件による分解性が少なく、長期間その効力が安定していること。

(3) 抗菌防カビ剤を使用した紙製品が長期間着色、変色あるいは脆化をおこす恐れのないこと。

(4) 抗菌防カビ剤を使用した紙製品の損紙あるいは古紙の再利用が可能であること。また、これらの紙を焼却した時に有害ガスや悪臭ガスの発生がないこと。などがあげられる。しかしながら、現状としては、これらの要望を満たすことは非常に困難なことでとされているが、この要望に近づく必要がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 従来から、この目的で開発された抗菌防カビ剤は、多数の化合物があげられる。これら多くの無機、有機化合物の人体に対する安全性を考えると必ずしも充分とはいえなかった。安全性に優れた化合物の一つとして無機の銀化合物や微粒子銀をゼオライトなどに担持させたものの応用が試みられているが、その効果を見ると、細菌に対してはある程度の効果はみられるものの、カビ、酵母類に対しては比較的影響が低く、価格面からみても充分に、その効果を発揮させるまでには至らない。また光による変色も欠点とされている。

【0006】 この他、殺菌性に優れた化合物として 2, 4, 4'-トリクロロ-2'-ハイドロオキシジフェニルエーテルや防カビ性に優れたチアゾール系化合物の 4-(2-ベンズイミダゾリル)チアゾールが開発され、あらゆる面に応用されたが、化合物の安定性ならびに変色、毒性の関係において必ずしも満足できる化合物ではない。

【0007】 紙製品に、細菌やカビ類の発生する危険性は意外に多い。例えば重要書類や書籍の保管中にカビが発生する。また、ダンボール箱に食品、衣類等を入れて輸送あるいは保管中にカビが発生して使用に耐えなくなることがある。特に果実類などでは、青カビの発生により腐敗の要因ともなっている。

【0008】 これらの主な原因は内容物に付着している細菌類、カビ類と思われるが、包装関係に使用されている包装紙あるいはダンボール箱に付着している微生物や気候条件が大きく関係していることも考えられる。この他に、魚類、野菜類、果実類、乾物類などの食品類が腐敗やカビ被害を受けることが多い。このように考えると、これらの被害も包装紙、ダンボール箱等の包装に使用される紙製品に安全性に優れた抗菌防カビ剤の処理により、ある程度の被害の防止は可能であると思われる。

【0009】

【課題を解決するための手段】 一種類の抗微生物化合物では、細菌およびカビ類、酵母類の全般にわたって充分

な抑制効果を求めることは非常に困難なことである。例えば、殺菌効果の認められているカチオン界面活性剤である塩化ベンザルコニウム系殺菌剤においても、細菌類に対しては優れた効果を有しているが、カビ類や酵母類には充分ではない。一方ベンズイミダゾール系防カビ剤については、カビ類に対する効果は充分でも、細菌類にはその効果が及ばない。また、その効果を向上させる目的で2種類または、それ以上の化合物の配合による相乗効果を期待する方法も考えられている。しかしながら、それらが全てプラス面に働けばよいが、配合忌避による性能低下や化学的、物理的影響によりマイナスになることも考えねばならない。

【0010】本発明者らは、以上のような観点から細菌類、カビ類、酵母菌など総合的な微生物に対して、充分な抗菌スペクトルを有し、広範囲に抗菌力を発揮でき、しかも、人畜に対する低毒性を第一条件に、化合物の安定性、抗菌効力の長期間持続性のほか使用した抗菌防カビ剤が熱、紫外線、空気による酸化作用などの環境の変化による有害な物質を生ずることのない化合物の発見と紙に應用して優れた抗菌防カビ効果の得られるものについて鋭意研究を重ねた結果、次のような化合物の應用により、本発明を完成した。

【0011】界面活性剤として知られている第4級アンモニウム塩は、殺菌消毒剤として塩化ベンザルコニウム、塩化ベンゼトニウムが、日本薬局方に集載されている。この他セチルピリジニウムクロライド、アルキルトリメチルアンモニウムクロライドなどの化合物が用いられているが、アルキル基の1個の炭素数がC₈～C₁₈のものが殺菌性に優れている。しかし、防カビ性に対する効力には問題が残されている。

【0012】しかし、本発明に使用する長鎖アルキル基にデシル基を2個有するジデシルジメチルアンモニウムクロライドのみが、他の第4級アンモニウム塩と異なり、殺菌性のほか各種カビ類、木材腐朽菌、酵母菌等の広範囲な微生物に対し優れた効力を有する特異な化合物である。ジデシルジメチルアンモニウムクロライドが特に木材に発生するカビ類や腐朽菌に強い抗菌性を有しているためにパルプや紙に発生する細菌、カビ類に対しても、強い抗菌防カビ性を期待することができる。使用量は、紙製品に対して10～200mg/m²である。

【0013】有機ヨード系化合物も多数の開発されている。それらは殺菌消毒性の強いものが多く、その歴史も古い。その用途は、専ら医薬用として使用されていた。例えば、ヨウ素フォルム、四ヨウ化エチレン、ニヨウ化ヘキサメチレン・テトラミン、ニヨウ化-P-フェノール・スルホン酸カリウム、ヨウ素チモール、四ヨウ化ピロール、四ヨウ化カルバゾールなど各種の化合物が使用されているが、ヨード系化合物の欠点とされている保存中の変色の問題がある。

【0014】これらのヨード系化合物の中でジヨードメ

チルーP-トリメチルスルホンおよび3-ヨード-2-プロピニル-N-ブチルカーバメートが細菌類、カビ類に対して抗菌防カビ効力を有している。しかも、その長期間安定な性質を紙製品に應用し、その効力が認められた。

【0015】ジヨードメチルーP-トリメチルスルホンおよび3-ヨード-2-プロピニル-N-ブチルカーバメートの紙製品に対する使用量は、パルプに対して0.01～0.2%使用することにより抗菌防カビ性の優れた成紙が得られる。

【0016】5員環化合物で窒素を2個存在しているものがイミダゾールであるが、特に、この誘導体には、抗菌防カビ性に優れたものがある。これらの環は微生物に対して特異な挙動を示すように思われている。また、イミダゾール環とベンゼン環が縮合したベンツイミダゾールの誘導体には、防カビ性に優れた化合物がある。本発明者らは、イミダゾール系抗菌防カビ化合物でメトキシカルボニルアミノベンズイミダゾールを應用して抗菌防カビ性を有する紙製品とした。パルプに対する使用量は0.05～2.0%を添加する。

【0017】ポリヘキサメチレンピグアナイド塩酸塩は、水溶性の高分子カチオン性化合物で優れた抗菌防カビ性を有する化合物である。紙製品m²当たり1.0g～4.0gを水で10倍に希釈し塗布する。抗菌性は、MRSA（メチシリン耐性黄色ブドウ球菌）の抑制およびグラム陽性菌ならびにグラム陰性菌に有効に作用する。

【0018】本発明による抗菌防カビ紙として應用できるものは不特定多数のものに應用できるが、なかでも病院における院内感染予防としてMRSAや大腸菌、緑膿菌などの感染予防対策としてカルテ用紙、薬包紙、薬袋、院内で使用する事務用品全般、患者の使用する紙おむつ、紙シーツ、ティッシュペーパー、ナプキンなどに應用して、MRSAに関する効果が期待できる。

【0019】この他の印刷洋紙としては、帳簿、証券、複写、葉書など、図画用紙水として水彩画洋紙、図画用紙、海図及び地図用紙、包装用紙ではクラフト紙、ロール紙、防錆用紙、果実用紙、水を吸収するものではトイレットペーパー、紙タオル、化粧紙、紙綿、電器絶縁紙では電線被覆紙、絶縁薄紙、絶縁厚紙など、また装飾関係では表紙用、模様紙、壁紙、襖紙その他としてトレーシングペーパー、写真包装紙など広範囲な應用が考えられる。

【0020】板紙関係への應用としては段ボール原紙のライナー、中芯、白板紙ではマニラボール、白ボール、また黄板紙、色板紙、建材原紙、紙管、台紙など、この他農業用としては抗菌防カビ効力を有する育苗箱、育苗ポットなどに應用することができる。

【0021】本発明による抗菌防カビ性紙製品に使用する抗菌防カビ剤の紙製品への処理方法は、水溶液、水分

散液のほか有機溶剤および界面活性剤によるエマルジョンを、そのままあるいはPVA溶液、ラテックス、合成樹脂分散液等のバインダーに添加後、塗布、コート、スプレー、含浸などの方法により処理する。また、抗菌防カビ剤を予め多孔質なセラミックス、ゼオライト、極微粒子酸化亜鉛、炭酸カルシウム等の無機担体あるいは澱粉などに担持させた後、各種薬剤として使用することができる。

【0022】このほか、抗菌防カビ剤を印刷インキ、塗料、顔料または紙の表面強化剤あるいは接着剤、撥水剤などに混入した後、紙の表面に処理することによって抗菌防カビ性を付与することができる。

【0023】本発明の抗菌防カビ性紙製品には、更に必要に応じて、各種の添加剤、例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、無機系充填剤、防虫剤、忌避剤、脂肪酸系ワックス、ポリエチレンワックス、帯電防止剤、有機顔料、無機顔料、着色剤、着色料、界面活性剤を併用することができる。

【0024】

【作用】本発明は、天然および合成繊維による紙製品に抗菌防カビ剤を処理することにより細菌類またはカビ類の発生可能な環境下において、長期間、細菌カビ類の増殖を阻止し、微生物に起因する変色、着色、脆化等を防止することができる。また、病院における院内感染で問題になっているMRSA（メチシリン耐性黄色ブドウ球

抗菌効力試験

結果

抗菌剤	添加量%	大腸菌	黄色ブドウ球菌
ポリヘキサメチレンピグアナイド塩酸塩	2.0	あり	あり
"	1.5	あり	あり
"	0.5	あり	あり
"	0.3	あり	あり
"	無添加	なし	なし

【0028】実施例2

(No. 1) 抗菌防カビ剤としてジデシルジメチルアンモニウムクロライド50%液をファイル原紙の表面に m^2 当り2.0g, 1.5g, 1.0g, 0.7g, 0.5gを10%水溶液として塗工したご、細菌として大腸

菌) に対し優れた抑制効果を有している化合物もある。また、この処理を施した包装紙、紙箱、ダンボール箱内に格納された食品類、野菜類、果実類、魚類などを一定期間、微生物から保護することが出来る。

【0025】

【実施例】次に本発明を実施例、比較例および、これらによる試験例で具体的に説明する。但し、これらは例示のためであり、発明の範囲が、これらによって制限されるものではない。

実施例1

【0026】抗菌剤としてポリヘキサメチレンピグアナイド塩酸塩10.0重量%（以後%は全て重量%で示す）をパルプ分散液に添加し、抄紙して製造した紙の抗菌効力試験を行った。

試験方法

ナブキン原紙（パルプ原料）の1%水分散液にポリヘキサメチレンピグアナイド塩酸塩液をパルプに対し0.3%, 0.5%, 1.0%, 2.0%宛それぞれ添加した後、タッピー抄紙試験機により、坪量 $40g/m^2$ になるよう、それぞれ抄紙した。抄紙したナブキン原紙の大腸菌および黄色ブドウ球菌に対する抗菌効力試験を行った。尚、対照として薬剤無添加試験を同時に行った。結果を表1に示す。

【0027】

【表1】

菌および黄色ブドウ球菌、カビとしてに対する抗菌効力試験を行った。尚、対照として薬剤無添加試験を同時に行った。結果を表2に示す。

【0029】

【表2】

抗菌効力試験

結果

抗菌防カビ剤	塗布量(g/m ²)	大腸菌	黄色ブドウ球菌	黒カビ
ジデシルジメチルアンモニウムクロライド	2.0 g	あり	あり	3-2
"	1.5 g	あり	あり	3-1
"	1.0 g	あり	あり	3-1
"	0.7 g	あり	あり	3-0
"	0.5 g	なし	あり	2
"	無添加	なし	なし	1

【0030】抗菌試験方法

抗菌試験方法：JIS L-1902 ハロー法による。

試験に供した菌種

黄色ブドウ菌：Staphylococcus aureus 209P

大腸菌：Escherichia coli O-16

【0031】防カビ試験方法

試験結果の表示方法

カビ抵抗性表示	カビの発育状態
3	試料に接種したカビの発育が認められない
2	試料に接種したカビの発育面積が試料の1/3を超えない
1	試料に接種したカビの発育面積が試料の1/3を超える

【0033】(No. 2) 本発明第4級アンモニウム塩と比較例第4級アンモニウム塩とのカビに対する効力比較試験を行った。試験条件は実施例2のNo. 1と同様で、薬剤は何れも、50% 液として板紙1m²当り1

カビ抵抗性試験(ZIS Z-2911)により行った。

試験に供した菌種

黒カビ：Aspergillus niger ATCC6275

試験結果の表示方法を下記に示すが、この表で、カビ抵抗性が表示3で更に試料周辺に阻止帯の見られる場合は、その阻止帯の大きさをmm数で右側に表示する。

【0032】

gを10倍に希釈し塗工した。供試した薬剤を表3に、試験結果を表4に示す。

【0034】

【表3】

薬 剤	化 合 物 名
本発明第4級アンモニウム塩	ジデシルジメチルアンモニウムクロライド
比較例第4級アンモニウム塩 (A)	セチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド
" (B)	ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド
" (C)	ラウリルジメチルアンモニウムクロライド
" (D)	ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド

【0035】

【表4】

薬 剤	黒カビ	青カビ
本発明品	3-1	3-2
比較例(A)	1	2
比較例(B)	1	1
比較例(C)	1	1
比較例(D)	1	1

(註) 試験に供したカビ

黒カビ：Aspergillus niger FERM s-1

青カビ：Penicillium citrinum FERM s-5

【0036】実施例3

抗菌防カビ性を有する育苗箱用板紙の製造方法

抗菌防カビ剤としてジヨードメチル-P-トリメチルスルフォンおよび3-ヨード-2-プロペニル-N-ブチルカーバメートのそれぞれ10.0%を90.0%のコンスターチに加え乳鉢でよく混合し均一な製剤とした。この粉体をパルプに対し0.3%、0.5%、1.0%、2.0%宛それぞれ添加した後、タッピー抄紙試験機により、坪量100g/m²になるよう、それぞれ抄紙した。この育苗箱用紙に対し細菌として大腸菌および黄色ブドウ球菌、カビ菌種として黒カビ並びに繊維用混合カビ(JIS Z 2911に使用するカビ菌の4種混合)に対する抗菌効力試験を行った。対照として薬剤無添加試験を同時に行った。結果を表5に示す。

【0037】手すきシートマシンによる抄紙方法

手すきシートマシン抄紙試験(JIS P 8209)

抄紙条件:

パルプ:ダンボール古紙(L/N・KP:80/20)

濾水度:400ml

坪量:100g/m²

パルプ濃度:4%→抄紙パルプ濃度:0.25%

乾燥:ドライヤー:110℃×3分, キュア:105℃×3分

キュア後のシートは、温度23±1℃、湿度55~60%の恒温室に24時間放置した後、試験用試料とした。

【0038】

【表5】

抗菌防カビ剤	添加量%	大腸菌	黒カビ	黒カビ	繊維用混合カビ
薬剤A	2.0	あり	あり	3-7	3-8
"	1.5	あり	あり	3-4	3-5
"	1.0	あり	あり	3-2	3-1
"	0.5	あり	あり	3-0	3-0
"	無添加	なし	なし	1	1
薬剤B	2.0	あり	あり	3-6	3-4
"	1.5	あり	あり	3-3	3-2
"	1.0	あり	あり	3-1	3-0
"	0.5	あり	あり	3-0	3-0
"	無添加	なし	なし	1	1

(註) 薬剤A:ジヨードメチル-P-トリメチルスルフォン

薬剤B:3-ヨード-2-プロペニル-N-ブチルカーバメート

【0039】実施例4

防カビ剤としてメトキシカルボニルアミノベンズイミダゾール10gを80gのエチルアルコールに溶解した後、17gのドデシルベンゼンスルフォン酸を加えてよく攪拌して完全に溶解する。その後、乳化剤としてノニルフェノール・エチレンオキサイド10モル付加物を3gを添加して防カビ剤とした。この薬剤の10%水分散

剤をファイル原紙の表面にm²当り2.0g、1.5g、1.0g、0.7g、0.5gを塗工した後、細菌として黄色ブドウ球菌および青カビに対する抗菌防カビ効力試験を行った。尚、対照として薬剤無添加試験を同時に行った。結果を表6に示す。

【0040】

【表6】

薬剤濃度(g/ml)	黄色ブドウ球菌	青カビ
2.0g	あり	3-6
1.5g	あり	3-4
1.0g	あり	3-1
0.5g	なし	3-0
無添加	なし	1

【0041】

【発明の効果】天然繊維および合成繊維による紙製品に抗菌防カビ剤を水溶液、エマルジョンまたは微粒子状の原体の水分散剤あるいは多孔質微粒子による担持体水分

散剤を、水または高分子物質水溶液に添加した後、パルプ分散液に添加あるいは抄紙後、薬液を塗布、含浸、スプレー等により処理することにより、微生物の発生環境において細菌、カビ、酵母などの発生を防止することが

できる。これにより病院における院内感染で問題になっているMRSA（メチシリン耐性黄色ブドウ球菌）の予防方法として病院内で使用される多くの紙製品に応用して、その効果に期待が持てる。また、この他紙製品の微生物による着色、変色、脆化などを防止し、紙の品質を

長期間保護することが可能である。この薬剤処理は、薬剤を印刷インキ、塗料、顔料、染料液または紙の表面強化剤あるいは接着剤、撥水剤に添加後、紙の表面に処理する。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

D 2 1 H 17/20

D 2 1 H 3/32

A